

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 8 - 1 4 3 6 9 0

(43)公開日 平成8年(1996)6月4日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
- C 0 8 J	7/04	M		
	3/24	C F H A		
	3/28	C F H		
	7/00	3 0 1		
C 0 8 K	5/54			
審査請求 未請求 請求項の数 7			O L	(全 1 1 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-285616

(22)出願日 平成6年(1994)11月18日

特許法第30条第1項適用申請有り 1994年11月17日～11月18日 社団法人高分子学会主催の「第3回ポリマー材料フォーラム」において文書をもって発表

(71)出願人 000003218

株式会社豊田自動織機製作所
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

(72)発明者 穂積 篤

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社
豊田自動織機製作所内

(72)発明者 加藤 祥文

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社
豊田自動織機製作所内

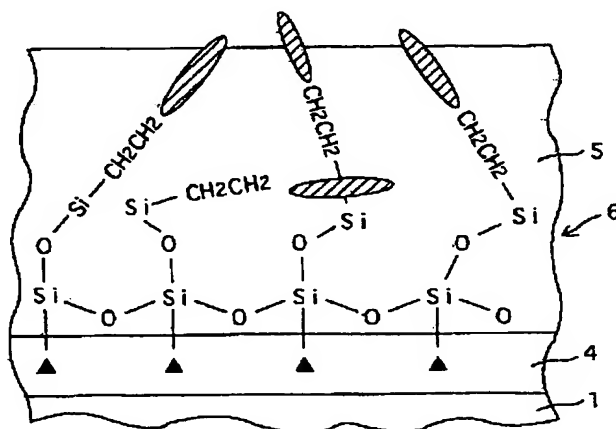
(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】撥水性耐摩耗薄膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】樹脂基板上に優れた撥水性と耐摩耗性とを確実に発揮する撥水性耐摩耗薄膜を強固な密着力の下で形成する。

【構成・作用】アクリル系光重合硬化塗料と、シラノール基を有するポリシロキサン組成物とを含有する未硬化下地層 4 を樹脂基板 1 上に形成する。この未硬化下地層 2 上に、シリコン系熱重合硬化塗料と、パーフルオロアルコキシラン (F A S) とを含有する未硬化上層 5 を形成する。紫外線を照射して未硬化下地層 4 を重合させ、加熱処理により未硬化上層 5 を重合させる。未硬化上層 4 の重合時にシリコン系熱重合硬化塗料中のシラノール基と、F A S 中の $-OCH_3$ 基とが反応してこれらの間にシロキサン結合を生じ、これらが強固に結合する。同時に、ポリシロキサン組成物のシラノール基と、未硬化上層 5 のシラノール基とがシロキサン結合され、下地層 4 と上層 5 とが強固に結合する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】樹脂基板上に、プライマー層を介し、シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、フッ素を有するシランカップリング剤とを含有する未硬化層を形成する未硬化層形成工程と、

120℃以下の加熱処理により該未硬化層を重合させる重合硬化工程と、を有することを特徴とする撥水性耐摩耗薄膜の形成方法。

【請求項 2】樹脂基板上に、有機系耐摩耗ラジカル重合硬化組成物と、シラノール基を有するポリシロキサン組成物とを含有する未硬化下地層を形成する未硬化下地層形成工程と、

該未硬化下地層上に、シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、フッ素を有するシランカップリング剤とを含有する未硬化上層を形成する未硬化上層形成工程と、光若しくは電子線の照射又は 120℃以下の加熱処理により該未硬化下地層を重合させる下地層重合硬化工程と、

120℃以下の加熱処理により該未硬化上層を重合させる上層重合硬化工程と、を有することを特徴とする撥水性耐摩耗薄膜の形成方法。

【請求項 3】シラノール基を有するポリシロキサン組成物は、メタクリル基、アクリル基、エポキシ基、アミノ基及びビニル基の少なくとも一つの有機系官能基を有することを特徴とする請求項 2 記載の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法。

【請求項 4】フッ素を有するシランカップリング剤は、自己縮合されていることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法。

【請求項 5】樹脂基板上に、シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、アルキル基を結合したシランカップリング剤とを含有する未硬化層を形成する未硬化層形成工程と、

120℃以下の加熱処理により該未硬化層を重合させる重合硬化工程と、を有することを特徴とする撥水性耐摩耗薄膜の形成方法。

【請求項 6】樹脂基板上に、有機系耐摩耗ラジカル重合硬化組成物と、シラノール基を有するポリシロキサン組成物とを含有する未硬化下地層を形成する未硬化下地層形成工程と、

該未硬化下地層上に、シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、アルキル基を結合したシランカップリング剤とを含有する未硬化上層を形成する未硬化上層形成工程と、

光若しくは電子線の照射又は 120℃以下の加熱処理により該未硬化下地層を重合させる下地層重合硬化工程と、

120℃以下の加熱処理により該未硬化上層を重合させる上層重合硬化工程と、を有することを特徴とする撥水性耐摩耗薄膜の形成方法。

【請求項 7】シラノール基を有するポリシロキサン組成物は、メタクリル基、アクリル基、エポキシ基、アミノ基及びビニル基の少なくとも一つの有機系官能基を有することを特徴とする請求項 6 記載の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、樹脂製品の表面に撥水性と耐摩耗性を有する撥水性耐摩耗薄膜を形成する撥水性耐摩耗薄膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の窓には一般に無機ガラス製品を多く使用しているが、無機ガラス製品は、水の接触角が 30° 程度であり、撥水性が充分ではない。このため、無機ガラス製品に撥水性を付与する方法が開発されている。例えば、「日本セラミックス協会、年会講演予稿集 (vol. 1991 第 96 頁)」や「Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 344-347 North-Holland」には、ガラス基板にゾル・ゲル法によりフッ素を含有する SiO₂ からなる撥水性耐摩耗薄膜を形成する方法が開示されている。また、近年、市販の撥水剤が市販されており、この撥水剤を自動車の窓に塗布することもなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、無機ガラス製品は重量物であるとともに加工が困難であるため、最近、無機ガラス製品に代え、軽量でかつ加工性に優れた透明樹脂製品を使うことが提案されている。ここで、撥水性のみの観点からは、樹脂基板がポリカーボネート (PC) であれば、それ自身の疎水性により水との接触角を 75° 程度確保できる。ところが、この程度の接触角では撥水性として未だ不十分である。このため、この樹脂基板を自動車等の窓に採用すれば、雨天等において良好な視界を確保しにくい。また、この樹脂基板では、耐摩耗性が満足できない。

【0004】また、上記市販の撥水剤を樹脂基板に塗布するのみでは、撥水層の耐摩耗性に劣る。さらに、樹脂基板上にプライマー層を介して形成したアクリル系硬化塗料からなる薄膜では、アクリル基の疎水性により水との接触角が 60° 程度となり、ある程度の撥水性を発揮することはできる。しかし、この程度の接触角では撥水性としてやはり未だ不十分であり、また耐摩耗性でやはり満足できない。

【0005】同様に、樹脂基板上にプライマー層を介して形成したシリコン系硬化塗料からなる薄膜では、Si(CH₃)₂ 結合やレベリング剤等の影響で水との接触角が 82° 程度まで高まり、やはりある程度の撥水性を発揮することができるとともに、SiO_{2-x} (x = 0.6 ~ 0.7) の構造により耐摩耗性である程度満足

できる。ところが、この程度の接触角でも撥水性としてやはり未だ不十分であり、特に使用中の紫外線暴露等により界面活性剤やレベリング剤等が劣化し、十分な撥水性が確実に得られない。

【0006】この点、上記ゾル・ゲル法を応用してガラス基板の代わりに樹脂基板を採用し、樹脂基板に撥水性と耐摩耗性のある撥水性耐摩耗薄膜を形成することも考えられる。ところが、樹脂基板を採用してゾル・ゲル法をそのまま採用すると、上記刊行物にも記載されているように、焼成温度によって薄膜中のフッ素が蒸発し、撥水性が低下してしまう。

【0007】本発明の第1の課題は、樹脂基板上に優れた撥水性と耐摩耗性を確実に発揮する撥水性耐摩耗薄膜を形成せんとすることにある。また、樹脂基板を採用して上記ゾル・ゲル法をそのまま採用すると、樹脂基板上に直接撥水性耐摩耗薄膜が形成されることとなるため、撥水性耐摩耗薄膜が樹脂基板に対して強固に密着されない。このため、こうして得られる撥水性耐摩耗薄膜は、長期間の使用等により剥離しやすいという欠点を有する。

【0008】この点、樹脂基板上にプライマー層を介して形成したアクリル系硬化塗料又はシリコン系硬化塗料からなる薄膜においても、樹脂基板とこれらアクリル系硬化塗料又はシリコン系硬化塗料からなる薄膜との密着性が悪く、剥離しやすいことにさほどの相違はない。特に、薄膜がシリコン系硬化塗料からなるものであれば、 SiO_{2-x} ($x=0.6\sim0.7$) の構造であり、無機ガラスと同様の SiO_2 の構造ではないため、水が内部に浸透して膨潤しやすい。このため、例えばアクリル系硬化塗料の上にシリコン系硬化塗料を塗布して形成したとしても、こうして得られる薄膜は、熱水試験後に剥離しやすい。

【0009】本発明の第2の課題は、樹脂基板上に優れた撥水性と耐摩耗性を確実に発揮する撥水性耐摩耗薄膜を強固な密着力の下で形成せんとすることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

(1) 請求項1の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法は、上記第1の課題を解決するため、樹脂基板上に、プライマー層を介し、シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、フッ素を有するシランカップリング剤とを含有する未硬化層を形成する未硬化層形成工程と、 120°C 以下の加熱処理により該未硬化層を重合させる重合硬化工程と、を有することを特徴とする。

【0011】(2) 請求項2の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法は、上記第1、2の課題を解決するため、樹脂基板上に、有機系耐摩耗ラジカル重合硬化組成物と、シラノール基を有するポリシロキサン組成物とを含有する未硬化下地層を形成する未硬化下地層形成工程と、該未硬化下地層上に、シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、

フッ素を有するシランカップリング剤とを含有する未硬化上層を形成する未硬化上層形成工程と、光若しくは電子線の照射又は 120°C 以下の加熱処理により該未硬化下地層を重合させる下地層重合硬化工程と、 120°C 以下の加熱処理により該未硬化上層を重合させる上層重合硬化工程と、を有することを特徴とする。

【0012】(3) 請求項3の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法は、請求項2記載の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法において、シラノール基を有するポリシロキサン組成物は、メタクリル基、アクリル基、エポキシ基、アミノ基及びビニル基の少なくとも一つの有機系官能基を有することを特徴とする。

(4) 請求項4の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法は、請求項1、2又は3記載の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法において、フッ素を有するシランカップリング剤は、自己縮合されていることを特徴とする。

【0013】(5) 請求項5の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法は、上記第1の課題を解決するため、樹脂基板上に、シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、アルキル基を結合したシランカップリング剤とを含有する未硬化層を形成する未硬化層形成工程と、 120°C 以下の加熱処理により該未硬化層を重合させる重合硬化工程と、を有することを特徴とする。

【0014】(6) 請求項6の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法は、上記第1、2の課題を解決するため、樹脂基板上に、有機系耐摩耗ラジカル重合硬化組成物と、シラノール基を有するポリシロキサン組成物とを含有する未硬化下地層を形成する未硬化下地層形成工程と、該未硬化下地層上に、シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、アルキル基を結合したシランカップリング剤とを含有する未硬化上層を形成する未硬化上層形成工程と、光若しくは電子線の照射又は 120°C 以下の加熱処理により該未硬化下地層を重合させる下地層重合硬化工程と、 120°C 以下の加熱処理により該未硬化上層を重合させる上層重合硬化工程と、を有することを特徴とする。

【0015】(7) 請求項7の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法は、請求項6記載の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法において、シラノール基を有するポリシロキサン組成物は、メタクリル基、アクリル基、エポキシ基、アミノ基及びビニル基の少なくとも一つの有機系官能基を有することを特徴とする。

上記請求項1～7の撥水性耐摩耗薄膜の形成方法において、樹脂基板としては、自動車等の窓に使用するのであれば透明樹脂基板を採用することができる。例えば、PC基板、アクリル系樹脂基板、メタクリル系樹脂基板等を採用することができる。

【0016】シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物としては、シリコン系熱重合硬化塗料（例えば、日本ダクロシャムロック：ソルガードNP-730、東芝シリコン：トスガード510、信越化学工業：KP-64）

等を採用することができる。フッ素並びにメタクリル基、アクリル基、エポキシ基、アミノ基及びビニル基の少なくとも一つの有機系官能基を有するシランカップリング剤としては、パーフルオロアルコキシラン (FAS (例えば、信越化学工業：KBM-7803)) 等を採用することができる。

【0017】有機系耐摩耗ラジカル重合硬化組成物のうち、光 (例えば、紫外線 (UV)) を受けて重合すれば硬化する有機系耐摩耗光重合硬化組成物としては、アクリル系紫外線重合硬化塗料 (例えば、三菱レーヨン：アクリキング、大日精化：DP-10)、ホスファゼン系紫外線重合硬化塗料 (例えば、出光：PPZ) 等を採用することができる。

【0018】有機系耐摩耗ラジカル重合硬化組成物のうち、電子線 (EB) を受けて重合すれば硬化する有機系耐摩耗電子線重合硬化組成物としては、アクリル系電子線重合硬化組成物等を採用することができる。有機系耐摩耗ラジカル重合硬化組成物のうち、熱を受けて重合すれば硬化する有機系耐摩耗熱重合硬化組成物としては、アクリル系熱重合硬化塗料、メラミン系熱重合硬化塗料等を採用することができる。

【0019】シラノール基を有するポリシロキサン組成物としては、シランカップリング剤の他、シリコーン系耐摩耗熱重合硬化組成物等を採用することができる。シラノール基並びにメタクリル基、アクリル基、エポキシ基、アミノ基及びビニル基の少なくとも一つの有機系官能基を有するシランカップリング剤としては、マクロモレキュラーカップリング剤 (例えば、日本ユニカー：MMA)、エポキシ官能性シラン (例えば、信越化学工業：KBM-403、KBZ-402、KBE-403)、アクリル官能性シラン (例えば、信越化学工業：KBM-5102、KBM-5103)、紫外線硬化型シリコーンハードコート剤 (例えば、信越化学工業：X-12-2400) 等を採用することができる。メタクリル基又はアクリル基を有するシランカップリング剤として例えば、信越化学工業：KBM-503、KBM-502、KBE-502等、ビニル基を有するシランカップリング剤として例えば信越化学工業：KBE-1003、KBM-1003、KA-1003等を採用することが好ましい。

【0020】アルキル基を結合したシランカップリング剤としては、例えば、日本ユニカー：A-137、A-187等を採用することができる。アルキル基は8以上の炭素数で結合される程度に長い方が好ましい。有機系ラジカル重合硬化組成物と、シラノール基を有するポリシロキサン組成物とを含有する未硬化下地層の厚みは、 0.1×10^5 Å以上であることが好ましい。 0.1×10^5 Å未満の厚みでは、上層の密着性向上の効果が少ない。

【0021】シリコーン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、

フッ素を有するシランカップリング剤又は炭素数が8以上のアルキル基を結合したシランカップリング剤とを含有する未硬化上層又は未硬化層の厚みは、 $0.5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ (Å) であることが好ましい。厚みが 5×10^5 (Å) 以上では硬化時の収縮によるクラックが発生しやすく、耐摩耗性が低下する。また、厚みが 0.5×10^4 (Å) 以下では均一な塗膜が得られにくく、耐摩耗性が低下する。

【0022】

10 【作用】

(1) 請求項1の形成方法では、樹脂基板上に、プライマー層を介し、シリコーン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、フッ素を有するシランカップリング剤とを含有する未硬化層を形成している。そして、 120°C 以下の加熱処理により未硬化層を重合させれば、未硬化層において、シリコーン系耐摩耗熱重合硬化組成物中のシラノール (Si-OH) 基と、フッ素を有するシランカップリング剤中の-OCH₃基又は-Cl基とが反応するため、シリコーン系耐摩耗熱重合硬化組成物とフッ素を有するシランカップリング剤との間にSi-O-Siのシロキサン結合を生じる。

【0023】加熱処理温度が 120°C を超えれば、樹脂基板やシリコーン系耐摩耗熱重合硬化組成物が劣化する。こうして、シリコーン系耐摩耗熱重合硬化組成物とフッ素を有するシランカップリング剤とが強固に結合する。なお、このとき、脱アルコール反応又は水の存在により脱水反応を生じていると考えられる。

【0024】こうして得られる撥水性耐摩耗薄膜は、シロキサン結合により結合されたシランカップリング剤のフッ素結合基が表面及び内部に存在するため、自由エネルギーの低い状態となり、優れた撥水性を発揮する。また、この撥水性耐摩耗薄膜は、表面及び内部のほとんどがシリコーン系耐摩耗熱重合硬化組成物の硬化したものであり、優れた耐摩耗性を発揮する。

【0025】(2) 請求項2の形成方法では、樹脂基板上に、まず有機系耐摩耗ラジカル重合硬化組成物と、シラノール基を有するポリシロキサン組成物とを含有する未硬化下地層を形成している。この場合、耐摩耗ラジカル重合硬化組成物が有機系のものであるため、ポリシロキサン組成物のシラノール基は表面側に位置する。次いで、光若しくは電子線の照射又は 120°C 以下の加熱処理により未硬化下地層を重合させれば、未硬化下地層において、耐摩耗ラジカル重合硬化組成物がラジカル重合し、下地層となる。

【0026】また、未硬化下地層又は下地層上にシリコーン系耐摩耗熱重合硬化組成物と、フッ素を有するシランカップリング剤とを含有する未硬化上層を形成すれば、未硬化下地層又は下地層にはポリシロキサン組成物のシラノール基を介して未硬化上層が被覆される。そして、 120°C 以下の加熱処理により未硬化上層を重合さ

せれば、未硬化上層において、シリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物とフッ素を有するシランカップリング剤との間にシロキサン結合を生じる。また、未硬化上層と未硬化下地層又は下地層との界面において、ポリシロキサン組成物中のシラノール基と、フッ素を有するシランカップリング剤中の $-OCH_3$ 基又は $-Cl$ 基とが反応するため、ポリシロキサン組成物とフッ素を有するシランカップリング剤との間にもシロキサン結合を生じ、下地層と上層とが強固に結合する。

【0027】こうして得られる撥水性耐摩耗薄膜は、シロキサン結合により結合されたシランカップリング剤のフッ素結合基が上層の表面及び内部並びに上層と下地層との界面に存在するため、自由エネルギーの低い状態となり、優れた撥水性を発揮する。また、この撥水性耐摩耗薄膜は、表面が有機系耐摩耗ラジカル重合硬化組成物が硬化した下地層でなく、この下地層上に形成されたほとんどシリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物が硬化した上層である。ここで、この撥水性耐摩耗薄膜では、下地層により樹脂基板から上層まで段階的に硬度が高くなっている。このため、この撥水性耐摩耗薄膜は下地層と上層とが十分に密着される。

【0028】(3) 請求項3の形成方法では、シラノール基を有するポリシロキサン組成物がメタクリル基、アクリル基、エポキシ基、アミノ基及びビニル基の少なくとも一つの有機系官能基を有している。この場合には、未硬化下地層又は下地層を構成する耐摩耗ラジカル重合硬化組成物が有機系のものであるため、有機系官能基が未硬化下地層又は下地層で好適な相溶性を確保する。ここで、メタクリル基又はアクリル基及びビニル基の少なくとも一つの有機系官能基を有する場合には、有機系官能基が二重結合を有するため、下地層重合硬化工程時にメタクリル基等が未硬化下地層又は下地層の内部でラジカル反応により結合し、下地層と上層とがより強固に結合される。

【0029】なお、シラノール基を有するポリシロキサン組成物として、未硬化上層を構成するシリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物を採用した場合には、未硬化上層を形成するためのシリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物をポリシロキサン組成物として採用することができるため、特別なポリシロキサン組成物を用意する必要がなく、便利である。

【0030】(4) 請求項4の形成方法では、フッ素を有するシランカップリング剤が自己縮合されている。この場合には、より優れた撥水性を発揮することができる。すなわち、市販のシリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物は、3官能又は4官能シロキサンモノマーを主原料として製造されており、組成物中のこれらのモノマーは縮合によりオリゴマーになっていると考えられる。このため、請求項1、2の形成方法のように、市販のシランカップリング剤を市販のシリコン系耐摩耗熱重合硬化

組成物に単に混合しただけでは、シランカップリング剤がシリコン系耐摩耗熱重合硬化組成物中のモノマー、オリゴマーのメチル基や他の官能基によって立体障害等を受け、フッ素結合基が表面に露出しにくいと考えられる。

【0031】これに対し、自己縮合したシランカップリング剤では、シランカップリング剤が立体障害等を受けにくく、フッ素結合基が表面に露出しやすいと考えられる。

(5) 請求項6の形成方法では、フッ素を有するシランカップリング剤の代わりに、アルキル基を結合したシランカップリング剤を採用している。アルキル基によっても撥水性が発揮される。他の作用は請求項1の形成方法と同様である。

【0032】(6) 請求項7の形成方法でも、フッ素を有するシランカップリング剤の代わりに、アルキル基を結合したシランカップリング剤を採用している。他の作用は請求項2の形成方法と同様である。

(7) 請求項8の形成方法でも、フッ素を有するシランカップリング剤の代わりに、アルキル基を結合したシランカップリング剤を採用している。他の作用は請求項3の形成方法と同様である。

【0033】

【実施例】

(実施例1) 実施例1は請求項1の発明を具体化したものである。まず、図1(A)に示すように、樹脂基板1としてポリメタクリル酸メチル系樹脂(ローム・アンド・ハース(PMMA):商品名KAMAXT-240)からなるもの(100×100×4(mm))を用意する。この樹脂基板1を110℃×3時間アニール処理した後、デシケータ中に保管する。この樹脂基板1をデシケータから取り出し、レンズ用の脱脂剤(ヘンケル白水:商品名ミリオンHS)水溶液中に3分間浸漬後、水洗を2回、純水洗を1回行なうことにより、洗浄する。そして、洗浄後の樹脂基板1をイソプロパノール(IPA)に1分間浸漬後、ドライヤーで乾燥する。

【0034】そして、図1(B)に示すように、乾燥した樹脂基板1に熱硬化型アクリル樹脂からなるプライマー液を塗布し、熱硬化させることにより、プライマー層2を形成する。プライマー層2の厚さは $0.5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4 \text{ Å}$ にコントロールする。
0.5 ~ 2 μm

「未硬化層形成工程」次に、ディップ槽内において予め用意したシリコン系熱重合硬化塗料(日本ダクロシャムロック:ソルガードNP-730)中に、FAS(信越化学工業:KBM-7803、分子量568、比重1.53)を室温で添加し、攪拌してハードコート液を調製する。ここで、FASは、シリコン系熱重合硬化塗料の固形分100重量部に対し、1~10重量部加えている。

【0035】このハードコート液中にプライマー層2を

もつ樹脂基板 1 を 30 秒間浸漬し、7.2~28 m/秒で引き上げる。この後、60~80℃×3~5 分間 IR (赤外線) 乾燥し、不要な溶剤を除去する。こうして、図 1 (C) に示すように、樹脂基板 1 上にプライマー層 2 を介してシリコン系熱重合硬化塗料と FAS とからなる未硬化層 3 を形成する。未硬化層 3 の厚さは、浸漬後の引き上げ速度により $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Å にコントロールする。

「重合硬化工程」そして、図 1 (D) に示すように、未硬化層 3 をもつ樹脂基板 1 に 100~120℃×60~90 分間の加熱処理を行う。これにより、未硬化層 3 はほとんど重合し、ほぼ完全に硬化して撥水性耐摩耗薄膜 3 となる。

【0036】このとき、図 2 に示すように、シリコン系熱重合硬化塗料中のシラノール基と、FAS 中の -OCH₃ 基とが反応してこれらの間にシロキサン結合を生じ、これらが強固に結合する。なお、かかる反応時、脱メタノール反応又は水の存在により脱水反応を生じていると考えられる。こうして樹脂基板 1 上に形成された撥水性耐摩耗薄膜 3 は、図 3 に示すように、シロキサン結合により結合された FAS の - (CF₂)_n CF₃ (図中、ハッチングで示す。) が表面及び内部に存在する。ここで、FAS の沸点が 85~87℃であり、加熱処理時には 100~120℃の温度に維持しているため、未反応であれば - (CF₂)_n CF₃ (図中、ハッチングで示す。) が飛散するはずであるが、優れた撥水性を発揮することを考慮すると、FAS 中の - (CF₂)_n CF₃ は飛散していないと考えられる。また、120℃以下の加熱処理であるため、樹脂基板 1 やシリコン系熱重合硬化塗料も劣化しないそして、この撥水性耐摩耗薄膜 3 は、表面及び内部のほとんどがシリコン系熱重合硬化塗料の硬化したものである。

(実施例 2) 実施例 2 は請求項 2、3 の発明を具体化したものである。

【0037】まず、図 4 (A) に示すように、実施例 1 と同様に乾燥後の樹脂基板 1 を用意する。

「未硬化下地層形成工程」次に、ディップ槽内において予め用意したアクリル系紫外線重合硬化塗料 (大日精化: セイカビーム DP-10) 中に、メトキシ基及びエポキシ基を有するポリシロキサン組成物としてマクロモ

レキュラーカップリング剤 (日本ユニカー: MMCA) を室温で添加し、攪拌してアンダーハードコート液を調*

*製する。ここで、マクロモレキュラーカップリング剤は、メトキシ基を PH4.2 の H₂O により脱メタノール処理し、アクリル系紫外線重合硬化塗料の固形分 100 重量部に対し、1~10 重量部加えている。

【0038】このアンダーハードコート液中に乾燥後の樹脂基板 1 を 30 秒間浸漬し、7.2~28 m/秒で引き上げる。この後、60~80℃×3~5 分間 IR (赤外線) 乾燥し、不要な溶剤を除去する。こうして、図 4 (B) に示すように、樹脂基板 1 上に未硬化下地層 4 を形成する。未硬化下地層 4 の厚さは、浸漬後の引き上げ速度により $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ Å にコントロールする。このとき、アクリル系紫外線重合硬化塗料が有機系のものであるため、マクロモレキュラーカップリング剤のシラノール基は表面側に位置し、エポキシ基が未硬化下地層 4 で好適な相溶性を確保する。

「下地層重合硬化工程」この後、図 4 (C) に示すように、溶剤を除去した未硬化下地層 2 をもつ樹脂基板 1 を 80 W/cm×2 灯の照射炉に入れ、2 m/分の速さで紫外線 (UV) を照射する。これにより、未硬化下地層 4 のアクリル系紫外線重合硬化成分はラジカル重合し、未硬化下地層 4 はある程度硬化する。

「未硬化上層形成工程」次に、実施例 1 のハードコート液をトップハードコート液とし、このトップハードコート液中に、未硬化下地層 4 がある程度硬化した樹脂基板 1 を 30 秒間浸漬し、7.2~28 m/秒で引き上げる。この後、60~80℃×3~5 分間 IR (赤外線) 乾燥し、不要な溶剤を除去する。こうして、図 4 (D) に示すように、ある程度硬化した未硬化下地層 4 上にシラノール基を介して未硬化上層 5 を形成する。未硬化上層 5 の厚さは、浸漬後の引き上げ速度により $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Å にコントロールする。

【0039】このとき、未硬化下地層 4 を予めある程度硬化させた後、未硬化上層 5 を形成しているため、未硬化上層 5 が形成しやすくされている。

「下地層重合硬化工程」図 4 (E) に示すように、溶剤を除去した未硬化下地層 4 及び未硬化上層 5 をもつ樹脂基板 1 を再度 80 W/cm×2 灯の照射炉に入れ、0.75~3 m/分の速さで UV を照射する。

【0040】このとき、次に示す一般式によりアクリル系紫外線重合硬化塗料中にラジカルを生じる。

【0041】

【化 1】

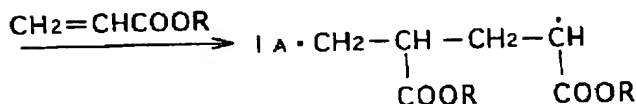
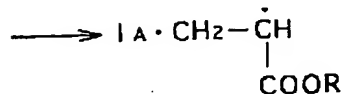
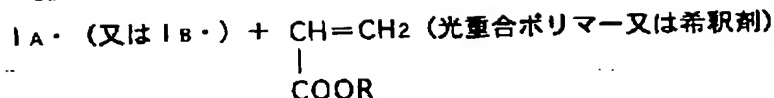


【0042】

【化 2】

11

12



【0043】これにより、未硬化下地層4はUVを受けてほとんど重合し、ほぼ完全に硬化して下地層4となる。以上の下地層重合硬化工程は、未硬化下地層4の「下地層重合硬化工程」における紫外線照射の程度により省略することができる。

「上層重合硬化工程」そして、図4(F)に示すように、下地層4及び未硬化上層5をもつ樹脂基板1に100～120℃×60～90分間の加熱処理を行う。これにより、未硬化上層5はほとんど重合し、ほぼ完全に硬化して上層5となる。

【0044】このとき、図2及び図5に示すように、未硬化上層5において、シリコン系熱重合硬化塗料とFASとの間にシロキサン結合を生じる。また、図5中に▲で示すように、未硬化上層5と下地層4との界面において、脱メタノール反応したマクロモレキュラーカップリング剤中のシラノール基と、FAS中の-OCH₃基とが反応するため、これらの間にもシロキサン結合を生じ、下地層4と上層5とが強固に結合する。

【0045】こうして得られる撥水性耐摩耗薄膜6は、シロキサン結合により結合されたFASが上層5の表面及び内部並びに上層5と下地層4との界面に存在する。また、この撥水性耐摩耗薄膜6では、表面はアクリル系紫外線重合硬化塗料が硬化した下地層4でなく、この下地層4上に形成されたほとんどシリコン系熱重合硬化塗料が硬化した上層5である。ここで、この撥水性耐摩耗薄膜6では、下地層4により樹脂基板1から上層5まで段階的に硬度が高くなっている。

(実施例3) 実施例3は請求項2、3、4の発明を具体化したものである。

【0046】この実施例3ではFASを予め自己縮合させている。すなわち、市販のFAS中に室温で水とn-ブタノールとを添加し、攪拌して縮合FASを調製する。ここで、水は、FASの固形分100重量部に対し、0.5重量部加えている。また、n-ブタノールは、FASの固形分100重量部に対し、500重量部加えている。このとき、FASは、図6に示す反応を行い、図7に示すように、自己縮合してFASオリゴマーとなる。

【0047】そして、ディップ槽内において予め用意したシリコン系熱重合硬化塗料中に、FASオリゴマーを室温で添加し、攪拌してトップハードコート液を調製する。ここで、FASオリゴマーは、シリコン系熱重合硬化塗料の固形分100重量部に対し、1～10重量部加えている。他の構成は実施例2と同一である。市販のシリコン系熱重合硬化塗料は、モノマーが縮合によりオリゴマーになっていると考えられる。このため、前記実施例2の形成方法のように、市販のFASを市販のシリコン系熱重合硬化塗料に単に混合しただけでは、図8に示すように、FASがシリコン系熱重合硬化塗料と直線状にしか結合しないと考えられる。このため、実施例2の形成方法では、FASがシリコン系熱重合硬化塗料中のモノマー、オリゴマーのメチル基や他の官能基によって立体障害等を受け、-(CF₂)₇CF₃が表面に露出しにくいと考えられる。

【0048】これに対し、この実施例3の形成方法では、FASオリゴマーを採用しているため、図9に示すように、FASがシリコン系熱重合硬化塗料と編目状に結合されると考えられる。このため、実施例3の形成方法では、FASオリゴマーが立体障害等を受けにくく、-(CF₂)₇CF₃が表面に露出しやすいと考えられる。

【0049】こうして得られる撥水性耐摩耗薄膜6は、図10に示すように、編目状のシロキサン結合により結合されたFASが上層5の表面及び内部並びに上層5と下地層4との界面に存在する。

(実施例4) 実施例4は請求項5の発明を具体化したものである。

【0050】この実施例4ではFASの代わりに、図11に化学式を示すように、8個の炭素数のアルキル基を結合したシランカップリング剤(日本ユニカー：A-137)を採用している。他の構成は実施例1と同一である。

(実施例5) 実施例5は請求項6、7の発明を具体化したものである。

【0051】この実施例5ではFASの代わりに、実施例4と同一のシランカップリング剤を採用している。他

の構成は実施例 2 と同一である。

(試験 1) 試験 1 では、実施例 1、2、4、5 の形成方法により形成した直後の撥水性耐摩耗薄膜 3、6 について、水の接触角を測定した。FAS 又はアルキル基を結合したシランカップリング剤の添加量(重量部)と接触角(°)との関係を図 12 に示す。

【0052】また、FAS 又は FAS オリゴマーをともに 3 重量部とし、実施例 2、3 の形成方法により形成した直後の撥水性耐摩耗薄膜 3、6 について、水の接触角を測定した。結果を表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

		接触角(°)
実施例	2	102
	3	107

なお、比較例 1 として無機ガラスのみからなるもの、比較例 2 として PC (三菱化学: FE2000) のみからなるもの、比較例 3 として PMMA のみからなるもの、比較例 4 としてアクリル系紫外線重合硬化塗料のみからなるもの、比較例 5 としてシリコン系熱重合硬化塗料のみからなるもの、比較例 6 としてシリコン系熱重合硬化塗料のみからなる薄膜上に市販の「スーパーレイン X」を塗布したものについても測定した。結果を表 2 に示す。

【0054】

【表 2】

		接触角(°)
比較例	1	30
	2	75
	3	75
	4	60
	5	82
	6	100

図 12 及び表 1、2 より、実施例 1、2 の方法では FAS を 6 重量部以上添加すれば、103° の接触角が得ら

れ、実施例 4、5 の方法ではアルキル基を結合したシランカップリング剤を 1 重量部以上添加すれば、90° の接触角が得られることがわかる。

【0055】また、実施例 1～5 の形成方法で樹脂基板 1 上に形成された撥水性耐摩耗薄膜 3、6 は、自由エネルギーの低い状態となり、優れた撥水性を発揮できることがわかる。したがって、実施例 1～5 の形成方法によれば、樹脂基板 1 上に優れた撥水性と耐摩耗性とを確実に発揮する撥水性耐摩耗薄膜 3、6 を形成できることがわかる。特に、実施例 3 の形成方法によれば、より優れた撥水性を発揮する撥水性耐摩耗 6 を形成できることがわかる。

(試験 2) 試験 2 では、実施例 2、3 の形成方法により形成した直後の撥水性耐摩耗薄膜 6 について 80℃×100 時間の熱水試験を行い、この後剥離試験を行った。

【0056】剥離試験は、熱水試験後の撥水性耐摩耗薄膜 6 にカッターナイフで碁盤目を付し、この碁盤目上に粘着テープを貼着し、これを剥がした後に撥水性耐摩耗薄膜 6 に剥離が生じるか否かで評価した。なお、比較例 7 として、実施例 2 と同一の条件で形成したアクリル系紫外線重合硬化塗料からなる下地層上に、FAS を添加しないシリコン系熱重合硬化塗料からなる上層を形成した耐摩耗薄膜についても、評価した。

【0057】この結果、比較例 7 の耐摩耗薄膜では剥離が生じていた。比較例 7 の耐摩耗薄膜では、表面が SiO_{2-x} (x=0.6~0.7) の構造であり、水が内部に浸透して膨潤しやすく、下地層と上層との間等で結合を切断等してしまうためであると考えられる。これに対し、実施例 2、3 の撥水性耐摩耗薄膜 6 では剥離を生じなかった。実施例 2、3 の撥水性耐摩耗薄膜 6 では、表面及び内部の優れた撥水性により水を内部に浸透しにくいためであると考えられる。

【0058】したがって、実施例 2、3 の形成方法によれば、下地層 4 と上層 5 とが十分に密着し、熱水試験後にも剥離しにくい撥水性耐摩耗薄膜 6 を形成できることがわかる。

(試験 3) 試験 3 では、実施例 1～5 の形成方法により形成した直後の撥水性耐摩耗薄膜 3、6 について、耐摩耗性を調べるため、ASTMD1044 の方法により 1500 回転のテーバー摩耗試験を行い、ヘイズ値の増加量(ΔH(%))を評価した。なお、上記比較例 1～5 のものについても測定した。結果を表 3 に示す。

【0059】

【表 3】

		ΔH (%)
実施例	1	7.0
	2	2.7
	3	2.7
	4	7.8
	5	3.5

		ΔH (%)
比較例	1	0.9
	2	3.8
	3	3.3
	4	2.5
	5	5.5

表3より、実施例1～5の形成方法により形成した撥水性耐摩耗薄膜3、6は撥水性を有しつつ、未だ優れた耐摩耗性を発揮できることがわかる。

【0060】したがって、実施例1～5の形成方法によれば、樹脂基板1上に優れた撥水性と耐摩耗性とを確実に発揮する撥水性耐摩耗薄膜3、6を形成できることがわかる。なお、上記実施例2、5では未硬化下地層2、4として耐摩耗光重合硬化組成物を採用したが、耐摩耗電子線重合硬化組成物又は耐摩耗熱重合硬化組成物を採用することもできる。

【0061】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の撥水性耐摩耗薄膜形成方法では、特許請求の範囲記載の構成を採用しているため、次のような優れた効果を奏することができる。すなわち、請求項1、5の形成方法では、樹脂基板上に優れた撥水性と耐摩耗性とを確実に発揮する撥水性耐摩耗薄膜を形成することができる。

【0062】また、請求項2、6の形成方法では、樹脂基板上に優れた撥水性と耐摩耗性とを確実に発揮する撥水性耐摩耗薄膜を強固な密着力の下で形成することができる。さらに、請求項3、7の形成方法では、下地層と上層とをより強固に結合することができる。

【0063】また、請求項4の形成方法では、フッ素結合基が表面に露出しやすと考えられ、より優れた撥水性を発揮する撥水性耐摩耗を形成することができる。加えて、これらの形成方法では、撥水性耐摩耗膜の形成に際してスパッタ装置を使用する必要がなく、かつ連続的に形成が可能であるため、安価な製造コスト、優れた量産性を実現できる。

【0064】したがって、この方法により樹脂基板に撥水性耐摩耗薄膜を形成すれば、優れた撥水性及び耐摩耗性の効果から、軽量性、優れた加工性及び優れた成形性

の目的で自動車等の窓に透明樹脂ガラスを使用すること等も容易に行ない得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、4の方法を示す模式工程図である。

【図2】実施例1、2に係り、シリコン系熱重合硬化塗料とFASとの反応を示す図である。

20 【図3】実施例1の方法により得られた撥水性耐摩耗薄膜等の模式断面図である。

【図4】実施例2、3、5の方法を示す模式工程図である。

【図5】実施例2の方法により得られた撥水性耐摩耗薄膜等の模式断面図である。

【図6】実施例3に係り、FASの縮合反応を示す図である。

【図7】実施例3に係り、FASオリゴマーの化学式を示す図である。

30 【図8】実施例2に係り、シリコン系熱重合硬化塗料とFASとの反応を示す図である。

【図9】実施例3に係り、シリコン系熱重合硬化塗料とFASオリゴマーとの反応を示す図である。

【図10】実施例3の方法により得られた撥水性耐摩耗薄膜等の模式断面図である。

【図11】実施例4、5に係り、アルキル基を結合したシランカップリング剤の化学式を示す図である。

【図12】試験1に係り、FASの添加量と接触角との関係を示すグラフである。

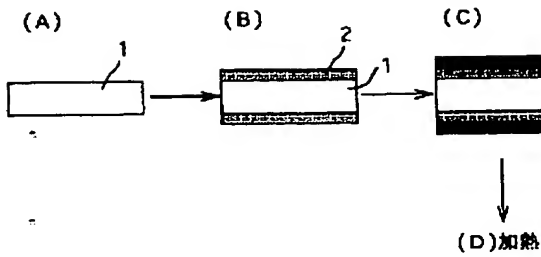
40 【符号の説明】

- | | |
|------------------|---------------|
| 1…樹脂基板 | 2…プライマー層 |
| 3…未硬化層（撥水性耐摩耗薄膜） | 4…未硬化下地層（下地層） |
| 5…未硬化上層（上層） | 6…撥水性耐摩耗薄膜 |

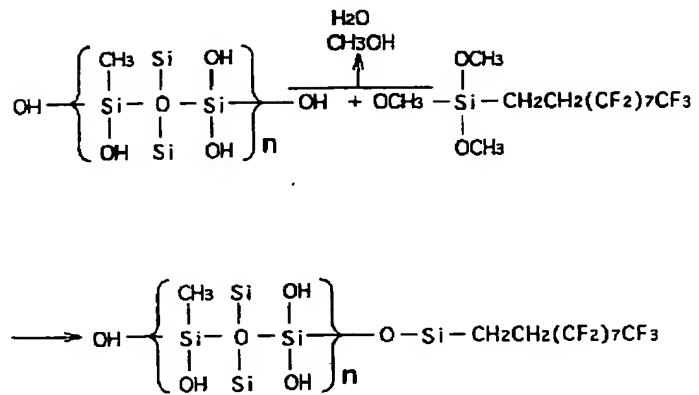
【図11】



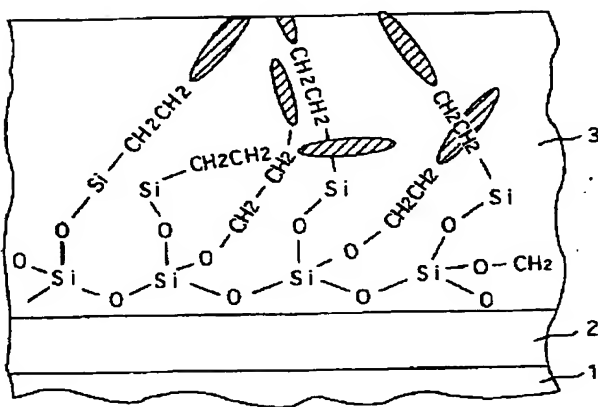
【図1】



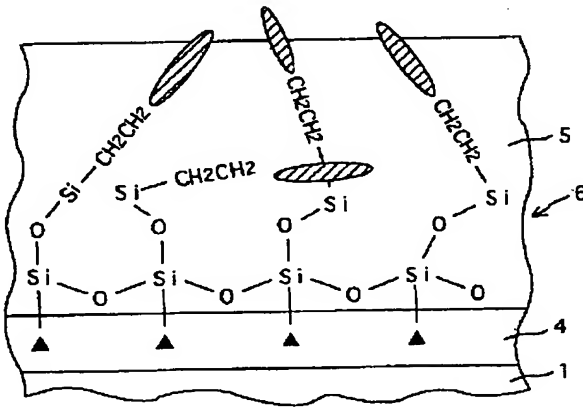
【図2】



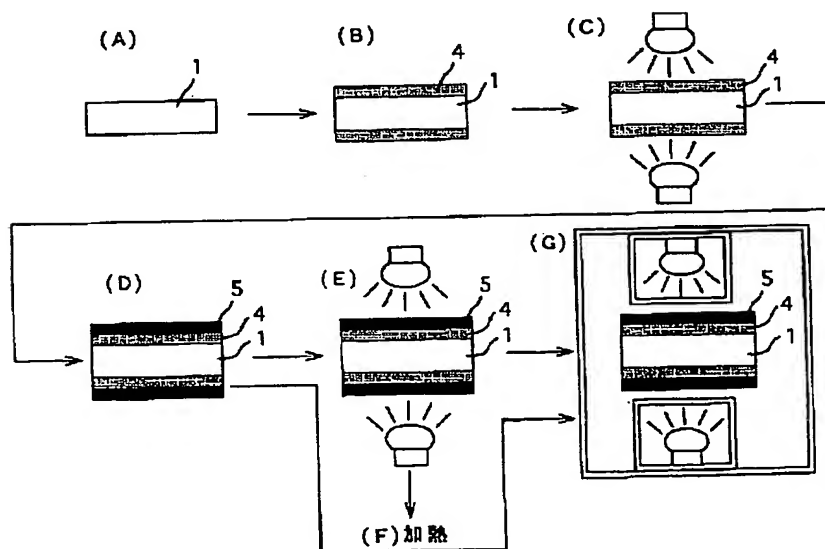
【図3】



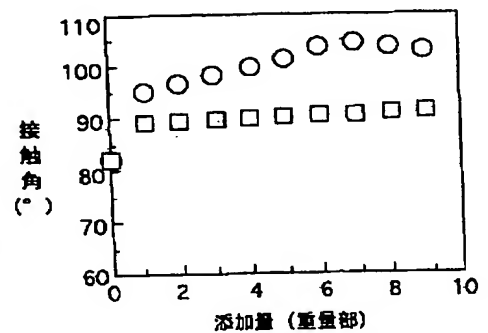
【図5】



【図4】

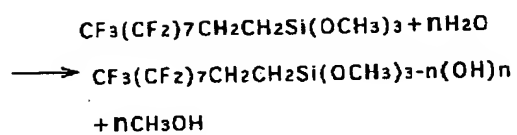


【図12】

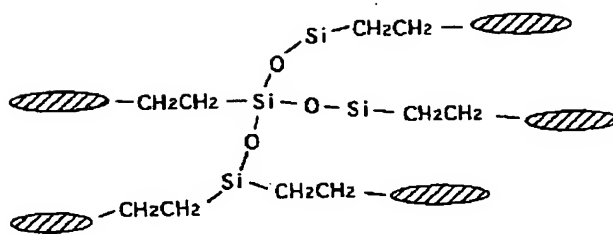


○ : 実施例 1, 2
 □ : 実施例 4, 5

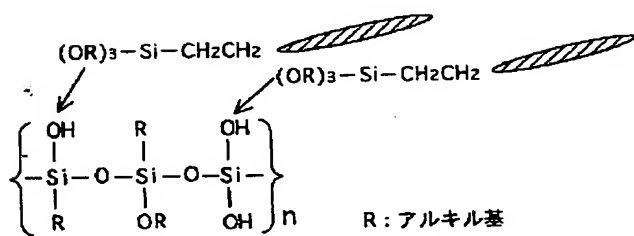
【図 6】



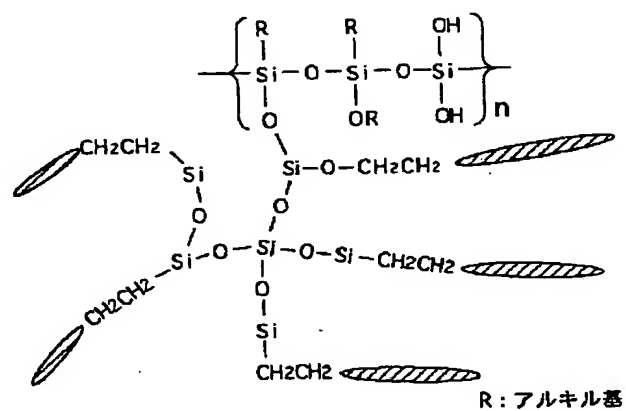
【図 7】



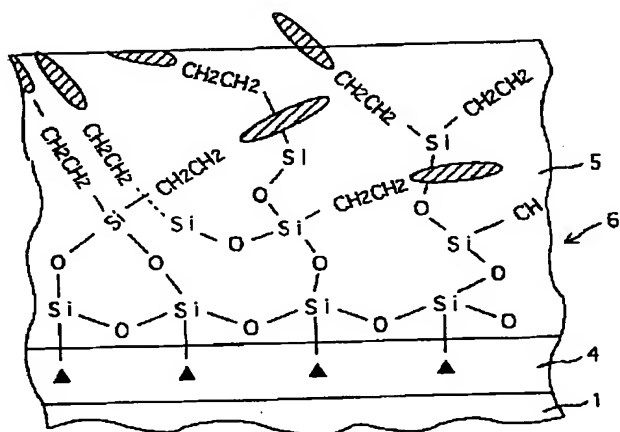
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 08 L 83/06

識別記号

L R R

庁内整理番号

F I

技術表示箇所